

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT(12) **Offenlegungsschrift**
(11) **DE 3501199 A1**(21) Aktenzeichen: P 35 01 199.8
(22) Anmeldetag: 16. 1. 85
(43) Offenlegungstag: 1. 8. 85(51) Int. Cl. 4:
C09B 67/22C 09 B 67/38
C 09 B 33/153
C 08 K 5/23
D 01 F 1/04
D 01 F 8/06**DE 3501199 A1**

(30) Innere Priorität: (32) (33) (31)

26.01.84 DE 34 02 600.2

(71) Anmelder:

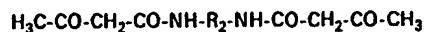
Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE

(72) Erfinder:

Goldmann, Jürgen, Münchenstein, CH

(54) AZO-Pigmentfarbstoffe

Pigmentfarbstoffgemische mit besonders guter Dispergierbarkeit, hergestellt durch Kuppeln einer Verbindung der Formel

mit 8 bis 20 Molprozenten diazotiertem Anthranilsäure-C_{1,4}-Alkylester und 80 bis 92 Molprozenten diazotiertem Amino-terephthalsäure-di-C_{1,4}-alkylester.**DE 3501199 A1**

16-111-100

3501199

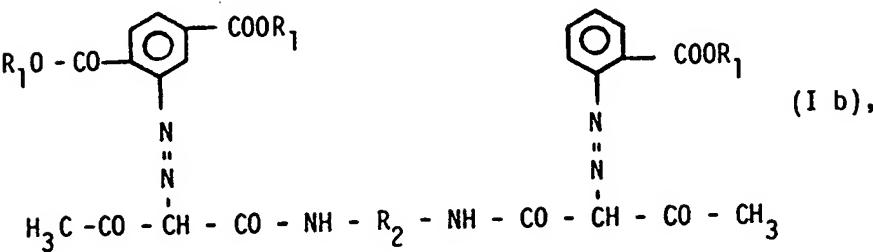
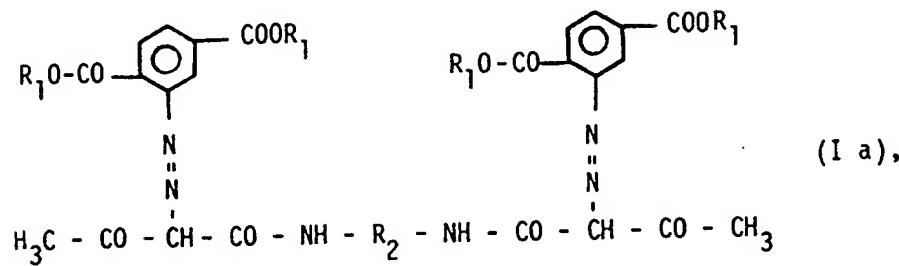
SANDOZ-PATENT-GMBH
7850 Lörrach

Case 150-4871/W

AZO - PIGMENTFARBSTOFFE

Patentansprüche

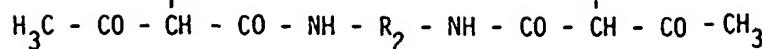
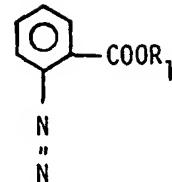
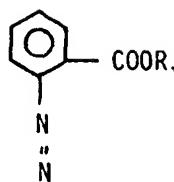
1. Pigmentfarbstoffgemisch, enthaltend Verbindungen der Formeln I a, I b und I c



- 2 -

Case 150-4871

3501199



(I c),

worin die R_1 unabhängig voneinander C_{1-4} -Alkylreste und
 R_2 unabhängig voneinander je einen 1,4-Phenylrest, der
 bis zu zwei Substituenten tragen kann und zwar bis zu
 zwei Methyl, Methoxy, Chlor oder Brom und/oder ein Tri-
 fluormethyl oder Nitro, je einen 4,4'-Biphenylrest,
 der in 3 und 3'-Stellung durch Chlor, Brom, Methyl
 und/oder Methoxy substituiert ist, oder je einen 1,4-
 oder 1,5-Naphthylenrest bedeuten,

wobei im Gemisch 8 bis 20 Molprozente Benzoësäureesterreste und 92 bis
 80 Molprozente Terephthalsäureesterreste vorhanden sind.

2. Pigmentfarbstoffgemisch gemäss Anspruch 1, worin in den Formel I
 a, I b und I c

R_1 C_{1-2} -Alkylreste und

R_2 gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der Reihe
 Chlor, Methyl und Methoxy tragendes 1,4-Phenyl, 3,3'-Di-
 chlor-, -Dimethoxy- oder -Dimethyl-4,4'-biphenyl oder
 1,5-Naphthylen bedeuten.

3. Pigmentfarbstoffgemische gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln I
 a, I b und I c R_1 C_{1-2} -Alkylreste und R_2 unsubstituiertes
 1,4-Phenyl bedeuten.

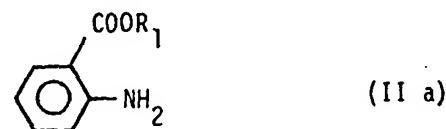
840 ORIGINAL

- 3 -

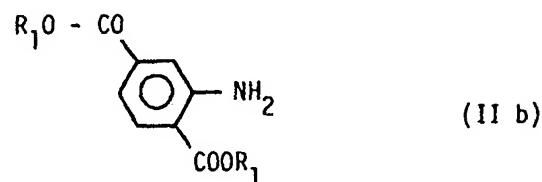
Case 150-4871

3501199

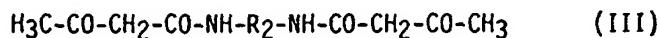
4. Pigmentfarbstoffgemisch gemäss Anspruch 1, 2 oder 3, das im Gemisch 8 bis 12 Molprozente Benzoësäurereste und 92 bis 88 Molprozente Terephthalsäurereste enthält.
5. Herstellung der Pigmentfarbstoffgemische gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,8 bis 2 Mol eines diazotierten Amins der Formel II a



und 9,2 bis 8 Mol eines diazotierten Amins der Formel II b



mit 5 Mol einer Verbindung der Formel III



kuppelt.

6. Verwendung der Pigmentfarbstoffgemische gemäss den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 zum Färben von Kunststoffmassen.
7. Verwendung der Pigmentfarbstoffgemische gemäss den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4, zum Spinnfärbeln von Polypropylenfasern.

3700/HW/HB

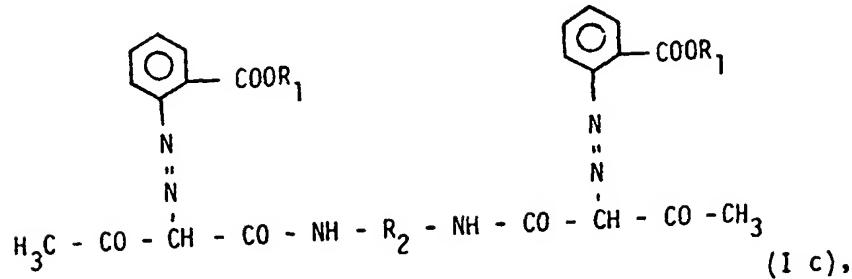
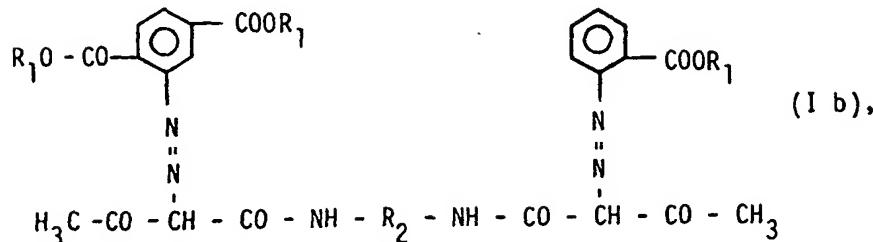
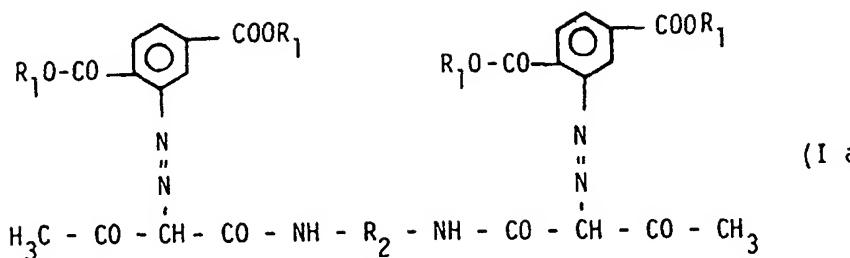
- 4 -

Case 150-4871

3501199

AZO - PIGMENTFARBSTOFFE

Es wurde gefunden, dass sich Gemische von Azo-Pigmentfarbstoffen der Formel I a, I b und I c



ORIGINAL INSPECTED

3501199

worin die R_1 unabhängig voneinander C_{1-4} -Alkylreste und die R_2 unabhängig voneinander je einen 1,4-Phenylrest, der bis zu zwei Substituenten tragen kann und zwar bis zu zwei Methyl, Methoxy, Chlor oder Brom und/oder ein Trifluormethyl oder Nitro, je einen 4,4'-Biphenylenrest, der in 3 und 3'-Stellung durch Chlor, Brom, Methyl und/oder Methoxy substituiert ist, oder je einen 1,4- oder 1,5-Naphthylenrest bedeuten,

wobei im Gemisch der Farbstoffe dieser drei Formeln 8 bis 20 Molprozent Benzoesäureesterreste und 92 bis 80 Molprozente Terephthalsäureesterreste vorhanden sind, ausgezeichnet zum Färben von Kunststoffmassen, und insbesondere zum Spinnfärbeln von Polypropylen-Fasern eignen. Die erfindungsgemässen Gemische weisen, neben den sehr guten allgemeinen Echtheitseigenschaften, vor allem der Lichtechnik, eine hervorragende Dispergierbarkeit auf, durch die es erst möglich wird, sie für das Spinnfärbeln zu verwenden, weil damit eine grosse Reissfestigkeit der Spinnfasern verbunden ist. Vor allem in dieser Eigenschaft sind sie den Einzelbestandteilen der erfindungsgemässen Mischungen überlegen. Zu erwähnen ist auch die hohe Farbstärke der neuen Pigmentgemische.

Besonders bevorzugt sind die Pigmentfarbstoff-Gemische, worin in den Formeln I a, I b und I c

R_1 C_{1-2} -Alkylreste und

R_2 gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl und Methoxy tragendes 1,4-Phenylen, 3,3'-Dichlor-, -Dimethoxy- oder -Dimethyl-4,4'-biphenylen oder 1,5-Naphthylen bedeuten.

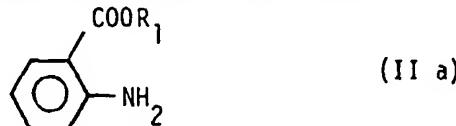
Insbesondere bevorzugt sind die Pigmentfarbstoff-Gemische, in denen R_1 C_{1-2} -Alkylreste und R_2 unsubstituiertes 1,4-Phenylen ist und die 8 bis 12 Molprozent Benzoesäureesterreste und 92 bis 88 Molprozente Terephthalsäureesterreste enthalten.

- 6 -

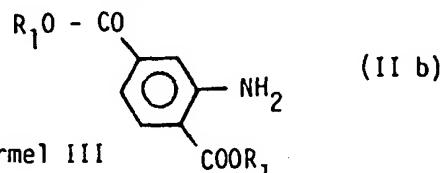
Case 150-4871

3501199

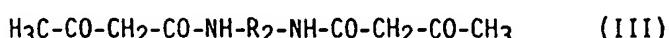
Die Herstellung der neuen Pigmentgemische ist dadurch gekennzeichnet, dass man 0,8 bis 2 Mol eines diazotierten Amins der Formel II a



und 9,2 bis 8 Mol eines diazotierten Amins der Formel II b



mit 5 Mol einer Verbindung der Formel III



kuppelt.

Die Verbindungen der Formeln II a, II b und III sind bekannt. Diazotieren und Kuppeln werden nach allgemein gebräuchlichen Methoden durchgeführt.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel

a) 76,0 Teile 2-Aminoterephthalsäuredimethylester und 6,1 Teile Anthranilsäuremethylester werden mit 10 Teilen Wasser und 100 Volumeneilen konz. Salzsäure vier Stunden verrührt. Man kühlt in einem Eis-/Wasserbad und durch Zugabe von 125 Teilen Eis auf 0° ab und versetzt die Mischung mit 105 Volumeneilen 4-n-wässriger Natriumnitritlösung. Diese Lösung wird noch eine Stunde bei 0 bis 5° nachgerührt, geringe Mengen überschüssiges Nitrit mit Aminosulfonsäure zerstört und schliesslich klarfiltriert.

3501199

b) 55,2 Teile N,N-Diacetessigsäure-para-Phenylendiamid werden in 400 Teilen Wasser und 60 Volumenteilen 30-prozentiger Natriumlauge bei ca. 50° gelöst und die Lösung filtriert.

c) Die Diazoniumsalzlösung (nach a) wird mit 1000 Teilen Wasser und 600 Teilen Eis versetzt und mit Natriumacetatlösung auf pH 4,0 gestellt. Sodann lässt man die Lösung der Kupplungskomponente (nach b) im Verlaufe von ca. 30 Minuten zufließen. Es entsteht eine zitronengelbe Suspension, die noch 2 Stunden bei 5 bis 10°, 1 Stunde bei 40 bis 45° und 1 Stunde bei 80 bis 85° gerührt wird. Darauf wird die Suspension filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen, getrocknet und gemahlen. Er färbt Kunststoffe in sehr echten, gelben Tönen.

Durch Variation der molaren Anteile 2-Aminoterephthalsäuredimethylester (oder anderer, C₂-4-Alkylester) und Anthranilsäuremethyl- (oder einem C₂-4-Alkyl-)ester in den oben angegebenen Grenzen erhält man Pigmentfarbstoffgemische mit sehr ähnlichen Eigenschaften.

Verwendet man an Stelle des N,N-Diacetessigsäure-para-phenylendiamid das im Kern durch Methyl substituierte Produkt, erhält man ein stark rotstichiges Pigment, durch Methoxy substituiertes para-Phenylendiamid gibt orange Pigmente und das durch Chlor substituierte Produkt ein grünstichig-gelbes Pigment.

Im allgemeinen können die Pigmenteigenschaften, insbesondere die Lichtechnik und die Dispergierbarkeit, der erfindungsgemäßen Gemische, durch eine Behandlung der Rohfarbstoffe in einem hochsiedenden Lösungsmittel, insbesondere Dimethylformamid oder 1,2-Dichlorbenzol, noch verbessert werden.

- 8 -

Case 150-4871

3501199

ANWENDUNGSBEISPIEL

70 Teile handelsübliches Polyäthylen mit niedermolekularem Anteil und 30 Teile des gemäss obigem Beispiel hergestellten Pigmentfarbstoffgemisches werden in einem Extruder zu einem Farbstoffkonzentrat verarbeitet. Dieses Konzentrat wird dann im Verhältnis 1:50 mit handelsüblichem Polypropylen vermischt und auf übliche Weise zu Fasern versponnen. Mit Polyäthylen im selben Verhältnis vermischt, kann es auch zu Blasfolien verarbeitet werden.